

Сканирующая зондовая микроскопия и спектроскопия, состояние, тенденции развития и уровень разработок в России

В.А. Быков^{1,2,3}

¹*Группа компаний NT-MDT Spectrum Instruments, Москва, Зеленоград, 124460*
vbykov@ntmdt-si.ru

²*Кафедра микроэлектроники ФФКЭ МФТИ, Москва, Зеленоград, 124460*

³*Нанотехнологическое общество России, Москва, Зеленоград, 1246832*

Изложены основные этапы развития сканирующей зондовой микроскопии и спектроскопии нанометрового пространственного разрешения. Приводятся новые конструкции приборов, новые разработки микромеханических систем для СЗМ и тенденции их развития. Оценено состояние разработок в России в сравнении с лучшими мировыми достижениями.

Scanning probe microscopy and spectroscopy, state of the art, trends, and level of development in Russia

V.A. Bykov^{1,2,3}

¹*NT-MDT Spectrum Instruments, Moscow, Zelenograd, 124460*

²*Chair of microelectronics, Moscow physico-technical institute, Moscow, Zelenograd, 124460*

³*Nanotechnological society of Russia, Moscow, Zelenograd, 1246832*

The main stages of the development of scanning probe microscopy and nanoscale spatial resolution spectroscopy are described. New design of devices, new developments of micromechanical systems for SPM and trends of their development are presented. The state of developments in Russia is evaluated in comparison with the best world achievements.

Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) зародилась в 1966 году в группе национального института стандартов США (Рассел Янг) и начала развиваться как один из основных методов исследования наноструктур первоначально группой исследователей швейцарского отделения компании IBM, нобелевских лауреатов 1986 года, Г. Биннига и Г. Рорера. Развитие метода стало возможным с появлением персональных компьютеров как систем управления приборами, сбора и обработки результатов.

Первой ключевой инновацией, предложенной группой Р. Янга, стало использование пьезоэлектрической керамики для осуществления взаимных перемещений острия и образца. Г. Бинниг и Г. Рорер показали, что прибор, названный ими сканирующим туннельным микроскопом, позволяет получать изображения проводящих поверхностей с атомарным разрешением. Для управления прибором и обработки результатов использовали персональные компьютеры. Прогресс в возможностях приборов и до сегодняшнего дня определяется мощностью используемых компьютеров. Для регистрации рельефа непроводящих поверхностей было предложено использовать гибкие балки с острой иглой на незакрепленном конце – кантилеверы, а приборы для регистрации рельефа были названы атомно-силовыми микроскопами (АСМ). В АСМ Биннига, Квайта и Гербера использовался туннельный датчик для регистрации нормального перемещения кантилевера, что крайне неудобно. Мощной инновацией, сделавшей АСМ реальностью, стало изобретение Аммера и Майера оптико-позиционной схемы для регистрации изменения углов наклона кантилевера, что при использовании в качестве регистрирующего элемента четырехсекционного фотодиода позволяет регистрировать как нормальные, так и латеральные силы взаимодействия зонда и исследуемой поверхности.

Инновация, предотвращающая действие капиллярного эффекта, была развита группой Ducker W.A., Cook R.F., Clarke D.R. и интегрирована в первые промышленные АСМ Верджилом Элингом под названием «теппинг» или полуконтактной моды.

В конце 80х – начале 90х годов XX века была показана возможность регистрации методами СЗМ физических свойств поверхностей в условиях – от сверхвысокого вакуума – до исследований на границе раздела твердое тело-жидкость, модификации поверхности – т.н. СЗМ литографии, которые в настоящее время интегрированы в большинство СЗМ. Для минимизации влияния латеральных сил еще в 1993 году была предложена 'Jumping' мода, в которой измеряется зависимость силы от расстояния при циклическом подводе и отводе зонда к поверхности в процессе построчного сканирования при смещении зонда относительно образца при отведенном от поверхности зонде. Но вплоть до последнего времени регистрация силовой кривой в каждой точке сканирования занимало слишком много времени, и Jumping мода была не востребованной. Jumping мода была реализована после появления соответствующей элементной базы. Это «Peak Force» компании Брукер-НАНО, HybriD Mode™ (HD-AFM™) компании NT-MDT Spectrum Instruments (<http://www.ntmdt-si.ru/hybrid-mode-afm>) [1-3].

HD-AFM™ позволяет одновременно исследовать топографию, жесткость, распределение потенциала, адгезионных сил при строчной частоте сканирования 1-2 Гц, обычной для СЗМ. При этом существенно упрощается алгоритмизация измерений, делая возможность автоматизацию настройки необходимых параметров. Внедрение новой технологии существенно изменяет потребительские свойства приборов и придает им новое качество – приборов широкого пользования для количественной характеристики наноструктур. В приборах NT-MDT SI реализована новая мода HD PFM, позволяющая исследовать даже слабо связанные с поверхностью пьезоактивные частицы. Для реализации моды быстрого сканирования требуется использования высокочастотного сканера и высокочастотных кантилеверов с резонансными частотами более 1 МГц.

Для развития современных технологий исключительно важна подготовка специалистов со школьной скамьи. Возможности видеть и активно воздействовать на молекулярные структуры резко меняет и усиливает понимание физики, химии, биологии. Прибор НАНОЭДЬЮКАТОР, которым оборудованы десятки учебных классов России и мира, вошел в число лучших разработок мира по версии журнала Research & Developments в 2011 году (<http://www.rdmag.com/article/2011/06/2011-r-d-100-award-winners>).

Появление HD-моды и СЗМ-картриджей позволило значительно усилить и расширить возможности автоматизированных приборов, что привело к созданию приборов НЕКСТ-II (эконом версия), ТИТАНИУМ, ВЕГА. Дизайн приборов близок к СОЛВЕР-НЕКСТ, но внутренние конструктивные особенности, сделавшие возможным интеграцию картриджей и HD – моды в конструкцию прибора. Новая разработка – СЗМ ВЕГА позволяет работать с пластинами диаметром до 200 мм и получать атомарное разрешение, что обеспечивается превосходными резонансными характеристиками прибора в комбинации с мощной системой термостабилизации и акустозащиты [5].



Рис. 1. Комбайн сканирующего зондового микроскопа и спектрометра комбинационного рассеяния света и изображения и спектры чешуек графена на Si/SiO₂

Мощное развитие получили комбайны СЗМ и спектрометров, совмещающие методы высокоразрешающих измерений топографии и различных физических свойств поверхностных структур, так и получать информацию о качественном составе из спектральных данных люминесцентной спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния и ИК-спектроскопии высокого пространственного разрешения [4].

Развитие этих методов началось в 1998 г. с разработки сканирующего Рамановского спектрометра НАНОФАЙНДЕР (компания НТ-МДТ и Токио-Инструментс), вслед за которым появился прибор ИНТЕГРА-СПЕКТРА – комбайн СЗМ и Рамановского спектрометра. Новые режимы позволили реализовать и TERS в жидкостных ячейках.

Созданы первые варианты приборов безапертурной ИК ближнепольной микроскопии в комбинации с АСМ (Aperturless Scanning Near-Field Optical Microscopy, ASNOM) с разрешением до 10 нм. В качестве источника ИК излучения в настоящее время используется СО₂ лазер с интерферометром Майкельсона с возможностью перестройки по длине волны в диапазоне 10,3 - 10,8 мкм. Для инициации рассеяния используются зонды с проводящим покрытием. Система позволяет регистрировать неупругое рассеяние, обусловленное взаимодействием излучения при сближении зонда с образцом, модулированное частотой колебания зонда на фоне отраженного сигнала лазера. Использование таких систем позволяет регистрировать изменения диэлектрической проницаемости образцов, а также сигналы неупругого взаимодействия, обусловленные возбуждением колебательных мод молекул на поверхности образца. Дальнейшее развитие приборов, включающих возможности атомно-силовой микроскопии и спектроскопии предполагает объединение методов АСМ, люминесцентной и Рамановской спектроскопии и ASNOM с расширением спектрального диапазона последней с использованием каскадных лазеров, что позволит получать комплексную информацию как о топографии и физических свойствах поверхностей, так и о химическом составе поверхностных слоев.

Последовательное инновационное развитие СЗМ позволило перепозиционировать эти приборы, существенно снизить требования к пользователям от энтузиастов метода, до специалистов в зондовой микроскопии, а в настоящее время приборами последних разработок группы компаний NT-MDT Spectrum Instruments с успехом могут пользоваться и лаборанты, и инженеры для контроля технологических параметров процессов, и специалисты-материаловеды, цель которых получить хорошо интерпретируемую информацию о физических и физико-химических особенностях объекта.

1. Magonov S., Belikov S., Surtchev M., Leesment S., & Malovichko I. (2015). High-resolution Mapping of Quantitative Elastic Modulus of Polymers. *Microscopy and Microanalysis*, 21 (Suppl. 3), pp 2183-2184..
2. Montenegro, J., Vazquez-Vazquez, C., Kalinin, A., Geckeler, K. E., & Granja, J. R. (2014). Coupling of carbon and peptide nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*.
3. Alexander, J., Magonov, S. (2015). High-resolution imaging in different atomic force microscopy modes. NT-MDT Application note, Vol. 88. http://www.ntmdt.com/data/media/files/products/general/high-resolution_imaging_in_afm_an088_a4_full.pdf
4. A. V. Shelaev P. S. Dorozhkin, V. A. Bykov. Near-field optical lithography in application to plasmonic antennas characterization. *Instruments and Experimental Techniques*. November 2016, Volume 59, Issue 6, pp 837–841.
5. Быков В.А. Современные возможности сканирующей зондовой микроскопии и спектроскопии для исследования свойств новых материалов и пород. Материалы V Международной конференции “NANOTECHNOILGAS-2016”, Москва, РГУ нефти и газа имени И.М.Губкина, 22-23 ноября 2016 г., стр. 41-46.